

(19) REPUBLIQUE FRANCAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 764 893

(21) N° d'enregistrement national :

97 07697

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 08 G 18/10, C 08 G 18/32

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.06.97.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.12.98 Bulletin 98/52.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : GANGA ROLAND ALEXANDRE —  
FR et VACHON CLAUDE — FR.

(72) Inventeur(s) : GANGA ROLAND ALEXANDRE et  
VACHON CLAUDE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) ELASTOMERES POLYURETHANNES-POLYUREEES A TRES HAUTE TENUE EN TEMPERATURE ET/OU IGNIFUGES.

(57) Polyuréthannes-polyurées ignifugés ou non ayant une tenue en température en continu supérieure à 150°C et leurs procédés de fabrication.

Procédés de préparation d'élastomères polyuréthannes-polyurées selon l'invention ayant des caractéristiques remarquables de tenue en température de -60 ° à +180°C et un classement feu UL 94V 0.

FR 2 764 893 - A1



La présente invention concerne un procédé de préparation de nouveaux élastomères polyurethane-polyurée présentant une résistance à la chaleur supérieure aux élastomères de même catégorie, une haute résilience, une faible hystérésis, des propriétés mécaniques élevées et une résistance au feu remarquable (classement 5 feu VO selon norme ISO 1210)

L'ensemble de ces qualités confère à ces élastomères un comportement particulièrement adapté pour résister à des contraintes de cycles rapides de compression-décompression en raison de l'absence de fluage thermoplastique et de la restitution maximale de l'énergie absorbée.

10 Ces qualités sont notamment souhaitables pour de nombreuses applications concernant des pièces techniques soumises à de fortes contraintes telles que: bandes transporteuses, revêtements pour rouleaux pour la sidérurgie, la verrerie, l'imprimerie, manchons d'accouplement, isolation électrique anti humidité pour la connectique principalement dans les parties chaudes sous capots des 15 véhicules, protection des circuits imprimés et des différents composants informatique, bandages de roues de véhicules, revêtements anticorrosion de tubes et pipes lines transportant des fluides à températures et/ou soumis à pressions (pipes HP/HT)

Jusqu'à présent on a fabriqué une grande variété d'élastomères polyuréthanes ou 20 d'heteroplymères à groupements fonctionnels urethannes et autres (urée par exemple) avec divers procédés de mise en œuvre et un très large éventail de formulations.

Cependant tous ces élastomères présentent une tenue à la chaleur relativement basse ne dépassant pas les 130°C en fonctionnement continu principalement 25 lorsque de grandes propriétés élastiques sont recherchées.

Pour améliorer la résistance à la chaleur on a préconisé l'emploi de réactifs ayant une fonctionnalité supérieure à 2 (isocyanates notamment), de façon à obtenir des chaînes moléculaires ramifiées ou tridimensionnelles.

Toutefois, à mesure que le caractère tridimensionnel s'accroît les propriétés élastomériques se dégradent et on aboutit progressivement aux duromères avec perte d'allongement et du comportement élastique

L'invention a pour objet de fournir de nouveaux élastomères polyurethane-polyurée 5 qui présentent à la fois une excellente résistance à la chaleur et à la flamme tout en conservant de bonnes propriétés élastomériques, ainsi qu'un procédé pour leur préparation.

L'invention concerne de nouveaux élastomères polyurethanes-polyurés comprenant des segments souples dérivant d'au moins un diol à groupes OH terminaux, des 10 segments urethannes résultant de la réaction entre les groupes OH terminaux du diol et au moins un diisocyanate, et des segments urées résultant de la réaction ultérieure d'au moins une diamine avec des groupes terminaux NCO présents sur les segments urethannes avant leur réaction avec la diamine et avec un excès éventuel de diisocyanate, caractérisés en ce que :

15 1°) Les segments souples dérivent d'un diol choisi parmi les polyethers diols, les diols polyoléfiniques à groupe OH terminaux et leurs combinaisons, les diols ayant un poids moléculaire de 650 à 18000

2°) Les segments uréthannes sont rigides et résultent de la réaction entre les groupes OH terminaux du dit diol et au moins un réactif diisocyanate comprenant un 20 diisocyanate aromatique comportant un seul noyau benzénique ou naphtalénique et éventuellement un diisocyanate cycloaliphatique

3°) Les segments urée sont rigides et résultent de la réaction entre un réactif diamine comprenant une diamine aromatique comportant un seul noyau benzénique, naphtalénique ou anthracénique et éventuellement une diamine 25 cycloaliphatique et les groupes NCO terminaux présents sur les segments urethannes avant leur réaction avec la diamine et un diisocyanate cycloaliphatique

4°) Au moins une partie des réactifs diisocyanates et/ou diamines présente ses deux groupes fonctionnels en position ortho ou méta

L'invention concerne aussi le procédé de préparation de ces nouveaux élastomères polyurethanes-polyurées qui comprend la réaction d'au moins un diol à groupes OH terminaux et d'un excès d'au moins un diisocyanate pour former un prépolymère polyurethane ayant des groupes NCO libres, puis la réaction des groupes NCO du 5 prépolymère ainsi obtenu avec au moins une diamine pour former un élastomère polyurethane-polyurée caractérisé en ce que :

1°) Le diol est choisi parmi les polyethers diols et les diols polyoléfiniques ayant un poids moléculaire de 650 à 18000

2°) On fait réagir le diol avec une quantité au moins stoechiométrique d'un 10 diisocyanate aromatique comportant un seul noyau benzénique ou naphtalénique

3°) On fait réagir au moins une diamine choisie parmi les diamines aromatiques comportant un seul noyau benzénique, naphtalénique ou anthracénique, et les diamines cycloaliphatiques, avec le prépolymère, l'excès éventuel de diisocyanate aromatique et avec un disocyanate cycloaliphatique, la quantité de diamine étant 15 suffisante pour réagir avec 90 à 100 % du total de groupes NCO disponibles

4°) Le rapport molaire du total du diisocyanate aromatique et du diisocyanate cycloaliphatique au diol est compris dans la gamme 1,4 à 4,0

5°) Au moins une partie des réactifs diisocyanates et /ou diamine présente ses deux groupes fonctionnels en position ortho ou méta

20 D'une manière particulièrement intéressante ce procédé de l'invention ne requiert pas l'emploi d'un catalyseur ni l'adjonction d'un solvant dans le prépolymère  
L'invention a trait à des élastomères présentant une chaîne moléculaire séquencée polyurethane /polyurée comprenant des segments souples polyethers et /ou polyoléfiniques et des segments rigides urethanes et urées que l'on peut préparer 25 en deux étapes successives:

-une première étape d'allongement de chaînes par réaction de condensation aboutissant à la préparation d'un prépolymère polyurethane et

-une deuxième réaction de condensation conduisant à l'élastomère final

Les segments souples et rigides selon l'invention présentent les caractéristiques

5 suivantes:

1°)les segments souples dérivent d'un ou plusieurs diols à groupes hydroxyles terminaux choisis parmi les diols polyethers,les diols polyoléfiniques et leurs combinaisons,les diols ayant un poids moléculaires de 650 à 18000

Comme diols polyethers convenant pour ce procédé on peut citer par exemple:

10 le polyoxytetraméthylène glycol,le polyoxypropylène glycol,le polytetrahydrofurane,le polybutylène glycol

Comme diols polyoléfiniques, on peut citer par exemple:

le polybutadiène hydroxylé,le polyisoprène hydroxylé et hydrogéné

En ce qui concerne l'invention les diols polyethers et polyoléfiniques peuvent être  
15 utilisés seuls ou en mélange dans des proportions appropriées

On préférera tout particulièrement utiliser le polytetrahydrofurane qui est un diol linéaire ayant pour formule : $\text{HO}-[(\text{CH}_2)_4-\text{O}]_n-\text{H}$  où  $n$  varie de telle sorte que la masse molaire soit comprise entre 1700 et 3000,la fourchette de 1900 à 2100 étant préférée

Naturellement on peut utiliser ces diols seuls ou en mélanges dans des proportions  
20 appropriées

2°)Les segments uréthanes rigides résultent de la réaction entre les groupes hydroxyles terminaux des diols et au moins un diisocyanate aromatique comportant un seul noyau benzénique ou naphtalénique et éventuellement un diisocyanate cycloaliphatique et/ou leurs mélanges dans des proportions appropriées.

25 Cette première réaction constitue l'étape de formation du prépolymère. Elle est réalisée dans une gamme de proportion de 1.4 à 4.0 moles du ou des isocyanates pour une mole de diols.

Diisocyanates cycloaliphatiques pouvant être utilisés suivant l'invention:

5.

transcyclohexane diisocyanate,3-Isocyanatomethyl-3-3,5 trimethyl cyclohéxyl isocyanate

Dyisocyanates aromatiques pouvant etre utilisées selon l'invention

2,4 toluylène diisocyanate ou un mélange des deux isomères 2,4 et 2,6 dans les  
5 rapports

80/20 à 65/35 ou toutes autre proportion,-1,5 naphtalène diisocyanate,paraphénilène diisocyanate,diphénylméthane diisocyanate(4,4')

Pour la présente invention on préferera avantageusement utiliser:

le toluène diisocyanate (TDI):H3C-C6H3(NCO)2.Les isomères du toluène  
10 diisocyanate peuvent etre utilisés seuls ou en mélange.

plus particulièrement on préferera utiliser des mélanges d'isomères classiques dans les proportions 80 / 20 en isomères 2,4 / 2,6 et 65 / 35 en isomères 2,4 / 2,6

Naturellement on peut utiliser les isocyanates seuls ou en mélanges dans des proportions appropriées

15 3°)Les segments rigides urées résultent de la réaction entre une diamine et les groupes NCO du prépolymère obtenu dans la première étape et un excès de diisocyanate.

Cette deuxième réaction aboutit à une réticulation finale de l'élastomère.Le rapport amine /groupes NCO libres doit etre tel que 90 à 100 % des sites NCO, de  
20 préférence 98 à 100% réagissent avec la diamine

Les diamines utilisables dans l'invention sont des diamines aromatiques ne comportant qu'un seul noyau benzénique,naphtalénique ou anthracénique et/ou des diamines cycloaliphatiques

Comme exemple de diamines utilisables, on peut citer par exemple:

25 la 2,6 toluylène diamine,la cyclohéxane diamine,la diethyltoluène diamine,la di(méthylthio)toluène diamine,la bis (aminodiethyl)-3(4),8(9)-tricyclo-(5,2,1,0)décane,le 1,5 diaminophtalène ,le 4,4' méthylène bis (3-chloro-2,6-diethylaniline) etc .... .....

Des mélanges appropriés de tels diamines peuvent etre utilisés.

Pour la présente invention on préférera avantageusement utiliser les toluènes diamines et plus particulièrement la diéthyltoluène diamine:  $(C_2H_5)_2(CH_3)C_6H(NH_2)_2$  la di(methylthio)toluène diamine:  $C_9H_{14}N_2S_2$

Ces diamines peuvent être utilisées seules ou en mélanges dans des proportions 5 appropriées

La phase de condensation réticulation avec la diéthyltoluène diamine donne un temps de crème relativement court de l'ordre de 7 à 20 secondes (suivant le taux de NCO libre ) ce qui permet pour certaines applications d'avoir un temps de démoulage beaucoup plus court que les élastomères traditionnels et, permet la mise 10 en oeuvre de cet élastomère par pulvérisation et système "on shoot"

La phase de condensation réticulation avec la di(methylthio)toluène diamine donne un temps de crème relativement long de l'ordre de 15 à 60 secondes (suivant le taux de NCO libre ) ce qui permet d'effectuer des pièces d'un certain volume ou des applications particulières

15 D'une manière relativement intéressante on peut effectuer la phase d'allongement de chaîne par condensation que constitue la préparation du prépolymère polyurethane à fonctions isocyanates libres et, la phase de condensation réticulation du dit prépolymère avec la diamine sans la nécessité d'employer un catalyseur.

L'invention est basée sur l'utilisation de réactifs ayant les particularités suivantes:

- 20 1) Les diisocyanates et les diamines doivent être des composés aromatiques présentant: un seul noyau aromatique ou des composés cycloaliphatiques permettant d'obtenir lors de la réaction des segments courts et très rigides. Ceci distingue les élastomères de l'invention des élastomères polyurethanes-polyuréthanes connus tels que ceux du brevet USA 4.218.54 qui présente généralement sur l'un ou 25 l'autre des segments un groupement diphenyl (deux noyaux aromatiques)

On peut citer par exemple parmi les plus connus les formulations basées sur les réactions suivantes d'un diol avec:

Toluène diisocyanate(TDI) et 3,3 dichloro-4,4 diamino diphenyl méthane méthylène-bis chloro aniline (MOCA)

5 Toluène diisocyanate/di-p-aminobenzoïde de triméthylène glycol

Dans ces cas on trouve sur l'un ou l'autre réactif (diisocyanate ou amine )2 noyaux aromatiques qui sont séparés soit par un groupement methyl qui constitue un axe de rotation à faible énergie d'activation abaissant le point de fusion du maillon ,soit une chaîne plus longue mais présentant à des degrés différents les mêmes effets.

10 L'éloignement de la fonction amine sur 2 noyaux benzéniques (soit 2 fonctions aniline) a également pour effet de réduire la réactivité de la diamine

2) L'utilisation conjointe d'un isocyanate composé d'un seul noyau aromatique et d'un diisocyanate cycloaliphatique-le premier plus réactif sature les groupes terminaux hydroxyles du diol et forme le motif récurrent urethane tandis que le 15 diisocyanate cycloaliphatique vient en excès,disponible pour la deuxième étape .

Les proportions de ces deux isocyanates peuvent varier selon les caractéristiques recherchées. Elles se situent dans la fourchette indiquée par rapport au diol de 1.4 à 4.0 moles de diisocyanates pour une mole de diol

La proportion de diisocyanate aromatique devra être de préférence telle qu'elle 20 réagira à la totalité des groupes hydroxyles du diol

Lorsque l'on utilise un diisocyanate cycloaliphatique ayant une conformation "en chaise" tel que le trans-cyclohexane diisocyanate,ceci confère une grande rigidité,cette particularité étant favorable aux qualités recherchées.

La combinaison diisocyanate aromatique/cycloaliphatique apporte par ailleurs une 25 meilleure aptitude à la transformation par rapport à l'emploi d'un cycloaliphatique seul

L'isocyanate aromatique ou le mélange aromatique / cycloaliphatique sont de préférence présents en totalité dès le début de la réaction avec le diol ,ce qui ménage un excès de groupements NCO indispensable pour éviter la prise en masse du prépolymère . Excès compris entre 1,1 et 10 % .

5 3)La position des groupes réactifs sur le noyau aromatique et / ou cycloaliphatique permet d'orienter la configuration stéréochimique du polymère et en conséquence de ses caractéristiques

Les réactifs utilisés étant di fonctionnels,les sites réactifs peuvent être symétriques (en para) ou disymétriques (en ortho ou méta )sur le noyau aromatique ou  
10 cycloaliphatique

La réaction conduisant à la formation des segments rigides urées est réalisée,de préférence,proche des conditions stoechiométriques pour minimiser la formation de branchements bi urées

De même que la première étape de formation du prépolymère d'urethane est mise  
15 en œuvre de façon à limiter au maximum par les moyens classiques et connus les branchements allophanates

Outre les réactifs essentiels indiqués ci dessus, on peut inclure dans le mélange réactionnel des agents porogènes,des agents auxiliaires et / ou des additifs connus dans la chimie des polyurethannes.

20 Exemples d'additif que l'on peut rajouter (non limitatif):

Il est possible d'ajouter un ou plusieurs agents suivants les caractéristiques désirées et tout autre agent dont la compatibilité avec les polyurethannes a été prouvée.

Les additifs peuvent être utilisés seuls ou en mélanges:

25 -antioxydants :(ex: IRGANOX 1010 ,IRGANOX 1520 de CIBA )

-plastifiants-agents anti UV-ou absorbeurs d'UV

-agents débulants : BYCK (BYCK CHIMIE )

NO AIR (BARLOCHER )

-colorants pâteux ou liquides

-charges minérales:sulfate de baryte,microsphères de verre pleines ou creuses,silice,alumine,oxyde de titane,carbone black,céramiques,fibres minérales ou métalliques,carbonate de calcium etc ....

-ignifugeants (retardateurs de flammes )

- 5 inorganiques tels que:hydrate d'alumine,phosphates d'ammonium,phosphates et leurs dérivés,les dérivés de magnésium,de zinc,de bismuth,de titanés et divers autres organiques et leurs dérivés organobromés,organochlorés,organophosphorés non chlorés,organophosphorés chlorés,  
10 oxydes d'antimoine,organo azotés ,etc ....

Ces agents ignifugeants peuvent être utilisés seuls ou en mélange dans des proportions adéquates

On préférera tout particulièrement utiliser pour l'invention les ARYL PHOSPHATES ESTER seuls ou en mélange et/ ou en association avec des oxydes d'antimoine

15 Les proportions d'Aryl phosphate ester à employer étant comprise dans la fourchette de 5 à 20 % en poids du mélange total(par mélange total on entend le diol + isocyanate + diamine )

De préférence le pourcentage d'Aryl phosphate ester sera compris dans la fourchette de 8 à 14 % en poids du mélange total et plus particulièrement 12 % .

20 Le phosphate ester peut être mélangé entièrement et / ou en partie dans chacun des composants (par composant on entend prépolymère,diamine,diols et isocyanates )

Le procédé est susceptible d'être mis en oeuvre en phase liquide et / ou plus ou moins pâteux (ceci en fonction de la température de mise en oeuvre ) en utilisant les

25 moyens matériels classiques et connus de la technologie des polyurethannes,de préférence à l'aide de réacteurs et de machines de coulée basse et /: ou hautes pressions munies d'un système de dégazage pour l'obtention de produits exempts de bulles .

10.

Il peut également etre mis en oeuvre pour effectuer des revetements en couches minces,notamment par pulvérisation haute pression par exemple pour l'enrobage de pièces complexes ,de fils metalliques et cables,des revetements sur pièces metalliques,ainsi que par enduction sur des supports tissus,non tissés,mats de verre,maillages metalliques ou toles etc ....

Pour la présente invention les procédés de fabrication du prépolymère peuvent être multiples mais on préférera le ou les procédés decrits ci -apres:  
Dans un réacteur régulé à une température de 60 à 80°C, on préferera 75°C, muni d'un système d'agitation,d'un système de dégazage et d'inertage sous azote ou 10 autre gaz adéquate, on introduit la quantité voulu du ou des diols,ou de leur mélange,préalablement chauffés si nécessaire à une température avoisinant 70°C; on introduit ensuite la quantité voulue du ou des isocyanates ou de leur mélange. Cette quantité est fonction du taux de NCO libre désiré dans le prépolymère final.

15 Apres environ 4 heures de réaction dans le réacteur en fonctionnement de manière traditionnelle on obtient un prépolymère possédant l'exces de groupes NCO désiré.

La réaction étant exothermique,la température du mélange s'élève jusqu'à une température d'environ 85°C,puis revient à température de régulation.

Il est interessant de noter qu'il est possible d'obtenir le même résultat en effectuant 20 le mélange dans un réacteur régulé à une température de 90°C et ce pendant 45 à 60 minutes,mais on préférera pour l'invention la solution à 75°C décrite ci-dessus.

Il est interessant de noter que l'on peut introduire les "réactifs" dans le réacteur dans n'importe quel ordre et que cela n'a pas de conséquences sur le produit final;mais nous préférerons pour la présente invention introduire le ou les diols seuls ou en 25 mélanges,puis le ou les isocyanates seuls ou en mélanges comme décrits ci-dessus.

Il est intéressant de noter que nous pouvons introduire les "additifs" choisis seuls ou en mélange, en totalité ou en partie pendant la phase d'introduction des réactifs ou à la fin de la réaction donnant le prépolymère, cela n'intervenant pas sur les résultats recherchés.

- 5 De manière particulièrement intéressante pour la présente invention, pour obtenir un élastomère ignifugé on introduit l'ignifugeant seul ou en mélange, en totalité ou en partie soit dans le prépolymère, au moment de l'introduction des réactifs dans le réacteur ou à la fin de la réaction, soit dans l'allongeur de chaînes, ce qui nécessite dans ce cas, un brassage énergique.
- 10 Une fois le prépolymère et l'allongeur de chaîne formulés, y compris l'adjonction des additifs choisis, suivant les caractéristiques techniques désirées, la mise en œuvre pour obtenir un élastomère se réalise avec les moyens et installations connus pour l'élaboration des élastomères thermodurcissables  
-Machines de coulée basse pression (bi ou multi composants)
- 15 Dans une cuve thermorégulée de 70 à 100°C munie d'un système de mélangeage, munie d'un système de dégazage et d'inertage sous azote (ou autre gaz adéquate) on introduit le prépolymère préalablement liquéfié; dans une autre cuve thermorégulée de 25 à 50°C, munie d'un système de brassage ou de recyclage, munie d'un système de dégazage ou d'inertage sous azote, on introduit  
20 l'allongeur de chaîne formé ou non; ensuite la coulée est effectuée de manière traditionnelle pour ce type d'installation.  
Pour la présente invention, on préférera régler la cuve prépolymère à une température de 90/95°C et la cuve allongeur de chaîne à une température de 38/42°C
- 25 Dans ce cas il est intéressant de noter que les viscosités des 2 composants sont relativement proches l'une de l'autre  
Il est intéressant de noter que plus la température du prépolymère est basse, plus le temps de crème est long.

12.

Le mélange adéquate entre le prépolymère et l'allongeur de chaîne effectué dans la tête de mélange (ou tête de coulée) est coulé dans des moules thermorégulés à une température de 70 à 105 °C. On préférera pour la présente invention une température proche de 90°C.

- 5 Naturellement tout autre système ou processus de mise en œuvre d'un élastomère polyuréthane thermodurcissable peut être utilisé dans le cas de l'invention tel que par exemple le "ribbon flow" ou "coulée en continue sur tube en rotation avec spires jointives

Les exemples suivants permettront de mieux comprendre l'invention.

- 10 Toutes les quantités exprimées sont des parties en poids.

#### Exemple N°1

Première étape: Préparation du prépolymère:

Dans un réacteur thermorégulé à une température de 75°C, muni d'un agitateur, d'un système de dégazage et d'inertage sous azote, on introduit:

- 15 Comme diol: 70 parties d'un tétrahydrofurane(PTHF) ayant un indice d'hydroxyle compris entre 54.7 et 57.5 et d'un poids moléculaire compris entre 1950 et 2050,

14 parties d'un PTHF ayant un indice d'hydroxyle compris entre 60.6 et 64.1 et d'un poids moléculaire compris entre 1750 et 1850.

Comme diisocyanate aromatique 16 parties d'un toluène diisocyanate en mélange

- 20 de deux isomères 2,4 et 2,6 dans le rapport 80 / 20

La réaction est exothermique, la température du mélange s'élève jusqu'à 85°C puis redescend à la température de régulation

Après une réaction dureant 4 heures on obtient un prépolymère ayant un excès de groupes NCO de 4 % .

#### 25 Deuxième étape:

Dans une machine de coulée (ou d'injection) basse pression équipée d'une tête de mélange pour coulée on introduit:

dans la cuve devant contenir le prépolymère régulée à une température de

90°C le prépolymère préparé au cours de la première étape qui sera dégazé et maintenu sous pression d'azote  
dans l'autre cuve régulée à une température de 40°C réservée à la diamine, on introduit du di-(methylthio)toluène diamine qui sera dégazé et maintenu sous 5 pression d'azote.

On introduit dans la chambre de mélange de la tête de coulée:

-91.2 parties en poids du prépolymère à 4 % de groupes NCO en excès et 8.8 parties en poids de di-(methylthio)toluène diamine

Le mélange est coulé dans un moule chaud à 90 °C

10 Ce mélange a un temps de crème de l'ordre de 60 secondes

Le moule est ensuite mis en post cuisson 2 heures à 150°C

On obtient ainsi après 3 jours à température ambiante un élastomère ayant une dureté Shore A de 80+ ou - 2

Exemple n°2:

15 On suit le même ordre opératoire que celui de l'exemple n°1

Les réactifs utilisés étant:

Première étape: Prépolymère identique à l'exemple n°1. Diamine: diethyltoluènediamine

Deuxième étape:

-92.5 parties en poids du prépolymère ayant 4 % de groupes NCO en excès

20 -7.5 parties en poids de diethyltoluènediamine

Le mélange est coulé dans un moule chaud de préférence à 90°C

Le mélange à un temps de crème d'environ 20 secondes

Le moule est mis en post cuisson entre 30 minutes et une heure à 150°C

On obtient après 3 jours à température ambiante un élastomère ayant une dureté

25 Shore A 80 + ou - 2

**Exemple n°3**

Premiere étape: Préparation du prépolymère:

Dans un réacteur thermorégulé à une température de 75°C,muni d'un agitateur,d'un système de dégazage et d'inertage sous azote, on introduit:

- 5 comme diols: 80 % en poids d'un polytetrahydrofurane ayant un indice d'hydroxyle compris entre 54.7 et 57.5 et d'un poids moléculaire compris entre 1950 et 2050  
comme diisocyanate 20 % en poids d'un toluène diisocyanate en mélange des deux isomères 2,4 et 2,6 dans le rapport 80 / 20 (TDI 80 / 20 )

La réaction est exothermique, la température du mélange s'élève jusqu'à 85°C puis  
10 redescend à la température de régulation.

Après un mélange durant 4 heures ,on obtient un prépolymère ayant un excès de groupes NCO de 6 %

**Deuxième étape**

Dans les cuves d'une machine de coulée équipée d'une tête de mélange pour  
15 coulée, on introduit

- Dans la cuve réservée au prépolymère,régulée à une température de 90°C, le prépolymère préparé au cours de la première étape, qui sera mélangé,dégazé et maintenu sous pression d'azote
- Dans l'autre cuve régulée à une température de 40°C,réservée à la diamine, on  
20 introduit du di-(methylthio)toluène diamine qui sera dégazé et maintenu sous pression d'azote.

On introduit dans la chambre de mélange de la tête de coulée:

-87.4 parties en poids du prépolymère à 6 % de groupes NCO en excès et 12.6 parties en poids de di-(methylthio) toluène diamine

25 Le mélange est alors coulé dans un moule chaud de préférence à 90°C

Le moule est ensuite mis en post cuisson à une température de 150°C pendant 2 heures

On obtient ainsi après 3 jours à température ambiante un élastomère ayant une dureté Shore A de 92 + ou - 2

15.

**Exemple n°4**

On suit le même mode opératoire que pour l'exemple n°3

Première étape : Préparation du prépolymère:

Comme diols: 65 parties en poids d'un polytetrahydrofurane ayant un indice d'hydroxyle compris entre 54.7 et 57.5 et d'un poids moléculaire compris entre 1950 et 2050

16.25 parties en poids d'un polybutadiène hydroxylé ayant un indice d'hydroxyle de 48.2 et de masse moléculaire 2800

18.75 parties en poids d'un TDI 80 / 20

**10** On obtient ainsi un prépolymère ayant un excès de groupes NCO de 5.5 %

Deuxième étape : idem Exemple n°3

On introduit dans la chambre de mélange de la tête de coulée:

-88.25 parties en poids de prépolymère ayant un excès de groupes NCO de 5.5 %

-11.75 parties en poids de di -(methylthio)toluène diamine

**15** Après post cuisson et murissage on obtient un élastomère ayant une dureté ShoreA de 90 + ou - 2

**Exemple n°5**

On suit le même mode opératoire que pour l'Exemple n°3

Première étape:Préparation du prépolymère

**20** Comme diols:72.30 parties en poids d'un polytetrahydrofurane ayant un indice d'hydroxyle compris entre 54.7 et 57.5 et d'un poids moléculaire compris entre 1950 et 2050

Diisocyanate: 15.85 parties en poids TDI 80 / 20

Ignifugeant: 11.85 parties en poids d'ARYL PHOSPHATE ESTER(ex: REOFOS 50)

**25** On obtient ainsi un prépolymère ayant un excès de groupes NCO de 5 %

Deuxième étape:

-90.3 parties en poids du prépolymère décrit ci dessus ayant un excès de groupes NCO de 5 %

-9.7 parties en poids de di -(methylthio)toluène diamine

On obtient ainsi un élastomère ayant une dureté Shore A de 82 + ou - 2, et conforme à la Norme feu UL 94 VO (barreau vertical)

**Exemple n°6**

On suit le même mode opératoire que pour l'Exemple n°3

**5 Première étape :Préparation du prépolymère**

Comme diols: 74.9 parties en poids d'un polytetrahydrofurane ayant un indice d'hydroxyle compris entre 54.7 et 57.5 et d'un poids moléculaire compris entre 1950 et 2050

Diisicyanate: 18.6 parties en poids de TDI 80 / 20

**10 Ignifugeant: 6.5 parties en poids d'ARYLPHOSPHATE ESTER(EOFOS 50 )**

On obtient ainsi un prépolymère ayant un excès de NCO de 6 %

Deuxième étape:

Dans la cuve réservée à l'allongeur de chaîne (chauffée à 40°C), on introduit:

-68.1 parties en poids de di-(methylthio)toluène diamine

**15 -31.9 parties en poids d'ARYL PHOSPHATE ESTER (EOFOS 50 )**

Ce mélange est bien homogénéisé, puis dégazé, puis placé sous atmosphère d'azote.

On introduit dans la chambre de mélange de la tête de coulée:

-83.35 parties en poids du prépolymère comme décrit ci dessus

**20 -16.65 parties en poids de l'allongeur de chaîne comme décrit ci dessus**

On obtient ainsi un élastomère ayant une dureté Shore A de 87 + ou - 2 conforme à la Norme feu UL 94 V 0

**Exemple n°7**

On suit le même mode opératoire que pour l'exemple n°3

**25 Première étape :Préparation du prépolymère**

Comme diols: 59.9 parties en poids d'un polytetrahydrofurane ayant un indice d'hydroxyle compris entre 54.7 et 57.5 et d'un poids moléculaire compris entre 1950 et 2050

15 parties en poids d'un polybutadiène hydroxylé ayant un indice d'hydroxyle de 48.2 et de masse moléculaire 2800

Diisocyanate: 17.3 parties en poids d'n TDI 80 / 20

Ignifugeant: 6.3 parties en poids d'ARYL PHOSPHATE ESTER (REOFOS 50 )

5 Antioxydant: 1.5 parties en poids d'IRGANOX (R) 1520

On obtient un prépolymère avec un excès de NCO de 5.5 %

Dans une cuve réservée à l'allongeur de chaîne(chauffé à 40°C) on introduit:

-66.34 parties en poids de di-'methylthio)toluène diamine

-33.66 parties en poids d'ARYL PHOSPHATE ESTER (REOFOS 50 )

10 Ce mélange est bien homogénéisé,puis dégazé,puis placé sous atmosphère d'azote.

On introduit dans la chambre de mélange de la tête de coulée:

-84.36 parties en poids du prépolymère comme décrit ci dessus

-15.64 parties en poids de l'allongeur de chaîne comme décrit ci dessus

15 On obtient ainsi un élastomère de dureté Shore A de 85 + ou - 2,conforme à la Norme feu UL 94 V O

## REVENDICATIONS

1-Procéđ de préparation d'un élastomère polyurethane-polyurée présentant une tenue en températures élevées et/ou une tenue à la flamme remarquable,à partir d'un prépolymère présentant des groupes isocyanates libres et de diamines caractérisé par:

- 5 a)on utilise comme polyol ,un diol choisi parmi les polyethers diols,et les diols polyoléfiniques à groupes OH terminaux et leurs mélanges ayant un poids moléculaire compris entre 650 et 18000
- b)On utilise comme isocyanate,un diisocyanate monoaromatique comportant un seul noyau benzénique ou naphtalénique,ou un diisocyanate monocycloaliphatique et  
10 leurs mélanges
- c)On utilise comme polyamine une diamine monoaromatique ou monocycloaliphatique et leurs mélanges.
- Sachant que par monoaromatique, on entend que le composé ne comporte qu'un noyau phényle ou groupe de 2 ou 3 noyauxphényle fusionnés;en ce qui concerne la  
15 diamine monoaromatique,le sens un seul noyau phényle est exclu,et que par monocycloaliphatique on entend que le composé ne comporte qu'un seul cycle aliphatique ou groupe de 2 ou 3 cycles aliphatiques fusionnés ayant 3 à 15 atomes de carbone
- d)La préparation de l'élastomère ne comporte ni adjonction de solvants,ni emploi de  
20 catalyseurs
- e)Que l'adjonction des agents porogènes,des agents auxilliaires ou autres additifs peuvent se faire dans un quelconque des réactifs,ou en répartition dans les différents réactifs.
- f)Au moins une partie des réactifs diisocyanates et/ou diamines présente ses deux  
25 groupes fonctionnels en position ortho ou méta

2-Elastomères selon la revendication 1 caractérisé en ce que:

- a)Les segments souples dérivent d'un diol choisi parmi le polytetrahydrofurane,le polyoxytetraméthylène glycol,le polyoxypropylène glycol,le polybutylène glycol ou leurs mélanges,ainsi que l'adjonction par mélanges de polybutadiènes hydroxylés ou des 5 polyisoprènes hydrogénés ou hydroxylés.
- b)Les segments urethanes dérivent principalement d'un isocyanate aromatique choisi parmi les 2,4 toluène diisocyanate,un mélange des isomères des 2,4 et 2,6 de toluène diisocyanate,le paraphénylène diisocyanate,le diphenylmethane diisocyanate 4,4 et leurs mélanges,et d'un diisocyanate cycloaliphatique choisi parmi 10 le transcyclohexane diisocyanate,le 3-isocyanatomethyl-3,3,6 trimethyl cyclohexyl isocyanate et leurs mélanges

Les isocyanates peuvent être utilisés seuls ou en mélanges

- c)Les segments urés dérivent principalement d'une diamine choisie parmi les 2,6 toluène diamine,la diethytoluène diamine,la di(methylthio)toluène diamine,la 15 cyclohexane diamine et leurs mélanges

Ces diamines peuvent être utilisées seules ou en mélanges

- 3-Procédé de préparation d'élastomères polyurethane-polyurée selon la revendication 1 caractérisé en ce que la réaction d'au moins un diol à groupes OH terminaux et/ ou d'un excès d'au moins un diisocyanate pour former un prépolymère 20 polyurethane ayant des groupes NCO libres,puis la réaction des groupes NCO du prépolymère ainsi obtenu avec au moins une diamine pour former un élastomère polyurethane polyurée caractérisé en ce que le diol est choisi parmi les polyethers diols,les diols polyoléfiniques à groupes OH terminaux et leurs mélanges, et le mélange dans ces diols de polybutadiènes hydroxylés et/ou de polyisoprènes 25 hydrogénés et/ou hydroxylés ayant un poids moléculaire compris entre 650 et 18000 ,on fait réagir le diol ou le mélange de diols avec une quantité au moins stoechiométrique d'un réactif diisocyanate aromatique comportant un seul noyau benzenique ou naphtalénique pour obtenir un prépolymère

Puis on fait réagir au moins une diamine choisie parmi les diamines aromatiques comportant un seul noyau benzénique, naphtalénique et les diamines cycloaliphatiques avec le prépolymère, la quantité de diamines étant suffisante pour réagir avec 90 à 100 % du total des groupes NCO libres.

5 4-Procédé de préparation d'élastomères polyurethannes polyurées selon les revendications 1 et 3 caractérisé en ce que la réaction d'au moins un diol ou mélanges de diols à groupes OH terminaux et/ou d'un excès d'au moins un diisocyanate pour former un prépolymère polyurethane ayant des groupes NCO libres, puis la réaction des groupes NCO du prépolymère ainsi obtenu avec au moins 10 une diamine pour former un élastomère polyurethane-polyurée caractérisé en ce que le diol ou les mélanges de diols sont choisis parmi les diols polyoléfiniques à groupes OH terminaux ayant un poids moléculaire compris entre 650 et 18000.  
On fait réagir le diol avec une quantité au moins stoechiométrique d'un diisocyanate aromatique choisi parmi les 2,4 toluène diisocyanate, un mélange des isomères 2,4 15 et 2,6 toluène diisocyanate, le diphenylmethane diisocyanate 4,4 et leurs mélanges pour obtenir un prépolymère.

Puis on fait réagir au moins une diamine choisie parmi les diamines aromatiques comportant un seul noyau benzénique, naphtalénique et les diamines cycloaliphatiques avec le prépolymère, la quantité de diamine étant suffisante pour 20 réagir avec 90 à 100 % du total des groupes NCO libres.

5-Procédé de préparation d'élastomères polyurethane-polyurée selon les revendications 1,3 et 4 caractérisé en ce que le diol est choisi parmi les diols polyoléfiniques à groupes OH terminaux ayant un poids moléculaire de 650 à 18000.  
On fait réagir le diol avec une quantité au moins stoechiométrique d'un réactif ou d'un 25 mélange de réactifs diisocyanate aromatique comportant un seul noyau benzénique ou naphtalénique pour obtenir un prépolymère.

Puis on fait réagir le prépolymère avec au moins une diamine ou un mélange de diamines choisi parmi la 2,6 toluène diamine, la diethyltoluène diamine, la di(methylthio)toluène diamine, la cyclohexane diamine, la 1,5 diaminonaphthalène, la quantité de diamine étant suffisante pour réagir avec 90 à 100 % du total des 5 groupes NCO libres.

Au moins une partie des réactifs diisocyanates et diamines présentent ses groupes fonctionnels en position ortho ou méta.

6-Elastomères de polyurethane-polyurée selon les revendications 3,4 et 5 caractérisés en ce que le rapport molaire du total de l'isocyanate au diol est compris 10 dans la gamme de 1,4 à 4,0

7-Procédé selon l'une quelconque des revendications 3,4,5 et 6 caractérisé en ce que le diisocyanate (ou le mélange des isocyanates) mis à réagir avec le diol dans l'étape de préparation du prépolymère est un mélange de diisocyanate aromatique tel que définit et d'un diisocyanate cycloaliphatique et que la quantité de diisocyanate 15 aromatique est suffisante pour réagir avec la totalité des groupes hydroxyles du diol

8-Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7 est que le pourcentage des groupes isocyanates libres dans le prépolymère, issu du mélange diol diisocyanate par rapport aux groupes isocyanates ayant réagit avec le diol est compris entre 1,1 et 10 %

20 9-Procédé de préparation d'un élastomère polyurethane-polyurée ignifugé selon les revendications 3 à 8 caractérisé en ce que:

L'adjonction d'ignifugeants seuls ou en mélanges dans un ou plusieurs des réactifs dans une gamme de 5 à 20 % en poids du mélange total(diols+isocyanates+diamine)confère à l'élastomère des caractéristiques 25 d'ignifugation remarquables

10-Procédé de préparation d'un élastomère polyurethane-polyurée ignifugé selon les revendications 3 à 9 caractérisé en ce que:

- a)L'ignifugeant ou le mélange d'agents ignifugeants sont choisis parmi les aryl phosphates ester,les oxydes d'antimoine,les borax
- 5 b)Le pourcentage d'ignifugeants ou le mélange d'ignifugeants est compris dans la gamme de 8 à 14 % du poids total des réactifs.
- c)L'ignifugeant ou le mélange d'agents ignifugeants peut être rajouté en totalité dans un des réactifs ou réparti dans plusieurs des réactifs.

11-Procédé de préparation d'un élastomère polyurethane-polyurée ignifugé selon 10 les revendications 9 et 10 caractérisé en ce que:

- a)L'ignifugeant sélectionné est un aryl phosphate ester
- b)Le pourcentage en poids d'aryl phosphate ester est compris dans la gamme 8 à 14 % du poids total des réactifs

12-Procédé de préparation d'un élastomère polyurethane polyurée ignifugé selon 15 les revendications 9 ,10 ,et 11 caractérisé en ce que l'adjonction de 8 à 14 %,de préférence 12 %,en poids total des réactifs d'aryl phosphate ester confère à l'élastomère un classement feu UL 94 V 0 (selon prescriptions de la norme NF ISO 1210)

13-Elastomère polyurethane -polyurée ignifugé ou non selon les revendications 3 à 20 12 caractérisé en ce que:

- a)Ces élastomères résistent à une gamme de température comprise entre -60 et + 180°C (en pointe)
- b)Ces élastomères sont conformes à la norme automobile conferant la classe T 3(240 Heures à 150°C)
- 25 c)Ces élastomères dans la version ignifigés sont conformes à la norme Feu UL 94 V 0 (selon la prescription de la norme ISO 1210 classement F.V0)

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2764893

N° d'enregistrement  
national.FA 545913  
FR 9707697

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 3 428 610 A (KLEBERT WOLFGANG) 18 février 1969 * colonne 1, ligne 71 - colonne 5, ligne 29 * * exemples 6,7 * * revendications 1-5 * ---	1-3,6,8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 91, no. 30 (C-284), 5 juin 1985 & JP 60 018514 A (SANYO KASEI KOGYO KK), 30 janvier 1985, * abrégé *	1-3,6
E	FR 2 749 017 A (GANGA ROLAND ALEXANDRE) 28 novembre 1997 * page 1, ligne 5 - page 5, ligne 7 * * revendications 1,3-8 * * exemples 1-5 *	1-3,5,6, 8
A	WO 95 29198 A (HODOGAYA CHEMICAL CO LTD ; HODOGAYA CONSTRUCTION PRODUCTS (JP); ISH) 2 novembre 1995 * abrégé *	1-3
A	US 5 567 763 A (MADAN SANJEEV ET AL) 22 octobre 1996 * colonne 1, ligne 33 - colonne 7, ligne 55 * * revendications 1,6 * * exemples 6-11 *	1,9,10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08G C08K
		2
		Date d'achèvement de la recherche
		12 janvier 1998
		Examinateur
		Neugebauer, U
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non écrite P : document intermédiaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		